

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 22:32:02 JST 11/07/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Biotechnology / 2. Medical/Pharmaceutical sciences / 3. Chemistry

---

**FULL CONTENTS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The exhaust gas purifying catalyst of the engine characterized by being the exhaust gas purifying catalyst installed in an engine exhaust air system, and preparing the catalyst bed containing the catalyst precious metals, the cerium oxide which has oxygen occlusion capacity, and the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of a high boiling point ].

[Claim 2] The cerium oxide catalyst particle with which the catalyst precious metals which become the particles formed with cerium oxide from palladium were supported, The exhaust gas purifying catalyst of the engine according to claim 1 characterized by constituting a catalyst bed with the zeolite catalyst particles with which the catalyst precious metals which become the particles formed of the zeolite from palladium were supported.

[Claim 3] The exhaust gas purifying catalyst of the engine according to claim 1 or 2 characterized by making a catalyst bed contain the zeolite which has the pore diameter of 5A or more.

[Claim 4] The exhaust gas purifying catalyst of the cerium oxide which constitutes a catalyst bed, and the engine according to claim 1 to 3 characterized by setting the rate of a zeolite to total weight with a zeolite as 2.5 - 13wt% of within the limits.

[Claim 5] The exhaust gas purifying catalyst of the engine according to claim 1 to 4 characterized by arranging the 2nd catalyst bed containing the catalyst precious metals, cerium oxide, and a zeolite on the 1st catalyst bed containing an aluminum oxide and the catalyst precious metals.

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the exhaust gas purifying catalyst of the engine which purifies engine exhaust gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] While preparing the 1st quart layer which consists of an alumina layer containing the rhodium on catalyst support so that it may be shown in the former, for example, JP,H3-56139,A The exhaust gas purifying catalyst which prepares the 2nd quart layer which consists of cerium oxide particles which fixed palladium, and activated alumina particles on this 1st quart layer is proposed.

[0003] The above-mentioned exhaust gas purifying catalyst is replaced with the platinum generally used as the catalyst precious metals which constitute a three way component catalyst. It is the three way component catalyst it was made to raise the low-temperature activity of a catalyst by using palladium. By catalyst support's dividing the above-mentioned palladium up and down, and making it support, by controlling the sintering (condensation) and carrying out occlusion of the oxygen to cerium oxide, it is constituted so that exhaust gas may be purified effectively.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] In the general exhaust gas purifying catalyst (Pt system catalyst) which uses the catalyst precious metals which serve as an exhaust gas purifying catalyst (Pd system catalyst) which has cerium oxide etc. from platinum in the catalyst precious metals which consist of palladium as mentioned above Comparison of the relation between the mileage of a car and the output of HC (hydrocarbon) ingredient obtained the data shown in drawing 10 . In addition, HC output shown in above-mentioned drawing 10 shows the total output in the driving test in the FTP mode which is a U.S. standard test mode.

[0005] Since palladium is excellent in low-temperature activity from the above-mentioned data, with Pd system catalyst, The catalysis and an oxygen discharge operation of the above-mentioned cerium oxide show that HC output of exhaust gas increases remarkably according to increase of mileage, and there is a trend for the purifying rate of exhaust gas to fall at an early stage, although there is little HC output of the emission gas in the early stages of a run compared with Pt system catalyst.

[0006] [ the early decline in the purifying rate in the above-mentioned Pd system catalyst ] HC poisoning which HC ingredient of the high boiling point which becomes the cerium oxide in a catalyst bed from toluene etc. chemisorbs occurs, the oxygen occlusion capacity of the above-mentioned cerium oxide particles declines by this, and it is thought that it originates in cerium oxide stopping functioning as an oxygen supply. That is, when the status of the above-mentioned Pd system catalyst that the purifying rate of exhaust gas fell was analyzed, it turned out that it is checked that the cerium oxide in a catalyst bed is adsorbed so much in HC ingredient of the high boiling point which consists of toluene etc., it originates in this HC

poisoning, and decline in the purifying rate of exhaust gas is produced.

[0007] Are made in order that this invention may solve the above-mentioned problem, and generating of HC poisoning by HC ingredient of the high boiling point contained in exhaust gas chemisorbing in cerium oxide is controlled. The exhaust gas purifying catalyst of the engine which can prevent decline in the purifying rate of exhaust gas effectively is offered.

[0008]

[Means for solving problem] Invention concerning Claim 1 is an exhaust gas purifying catalyst installed in an engine exhaust air system, and prepares the catalyst bed containing the catalyst precious metals, the cerium oxide which has oxygen occlusion capacity, and the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of a high boiling point ].

[0009] Since it adsorbs to the zeolite which HC ingredient of the high boiling point contained in exhaust gas contained in the catalyst bed effectively according to this composition, generating of HC poisoning resulting from HC ingredient of a high boiling point chemisorbing in the cerium oxide in the above-mentioned catalyst bed will be controlled effectively.

[0010] Invention concerning Claim 2 is set to the exhaust gas purifying catalyst of an engine given [ above-mentioned ] in Claim 1. The cerium oxide catalyst particle with which the catalyst precious metals which become the particles formed with cerium oxide from palladium were supported, and the zeolite catalyst particles with which the catalyst precious metals which become the particles formed of the zeolite from palladium were supported constitute a catalyst bed.

[0011] Since the palladium which was excellent in low-temperature activity as the catalyst precious metals was used according to this composition, in low temperature, exhaust gas will be purified effectively. Moreover, since the above-mentioned palladium is supported by the particles of cerium oxide, and the particles of the zeolite, respectively, it will be prevented effectively that originate in palladium being supported with high density in the particles of the above-mentioned zeolite etc., and a sintering phenomenon arises in palladium.

[0012] Invention concerning Claim 3 makes the zeolite which has the pole diameter of 5A or more in a catalyst bed contain in the exhaust gas purifying catalyst of an engine above-mentioned Claim 1 or given in two.

[0013] According to this composition, as a zeolite which constitutes a catalyst bed FAU (faujasite), Since what has big pole diameters, such as beta type zeolite, MOR (mordenite), LTL (L-form zeolite), or MFI (ZSM-5), was used, The operation which is effectively adsorbed to the above-mentioned zeolite and to which HC ingredient of the high boiling point contained in exhaust gas controls HC poisoning of cerium oxide effectively will be acquired.

[0014] Invention concerning Claim 4 sets the rate of the cerium oxide which constitutes a catalyst bed in the exhaust gas purifying catalyst of an engine given in above-mentioned Claim 1 - either of three, and the zeolite made into total weight with a zeolite at a pair as 2.5 - 13wt%

of within the limits.

[0015] While the effect which controls HC poisoning of cerium oxide by the above-mentioned zeolite is fully demonstrated according to this composition, the amount of cerium oxide will fully be secured and occlusion of a proper quantity of oxygen will be carried out to this cerium oxide.

[0016] Invention concerning Claim 5 is set to the exhaust gas purifying catalyst of an engine given in above-mentioned Claim 1 - either of four. The 2nd catalyst bed containing the catalyst precious metals, cerium oxide, and a zeolite is arranged on the 1st catalyst bed containing an aluminum oxide and the catalyst precious metals which consist of palladium.

[0017] While HC ingredient in exhaust gas is effectively purified by the aluminum oxide ingredient and palladium component of the 1st catalyst bed according to this composition By heating the 2nd catalyst bed arranged in that upper part by the catalytic reaction heat by the 1st catalyst bed of the above, HC poisoning of the cerium oxide contained in this 2nd catalyst bed will be prevented effectively.

[0018]

[Mode for carrying out the invention] Drawing 1 and drawing 2 show the embodiment of the exhaust gas purifying catalyst of the engine concerning this invention. This exhaust gas purifying catalyst has the catalyst support 2 of honeycomb structure in which two or more breakthroughs 1 into which the exhaust gas discharged from the engine is introduced were formed; the 1st catalyst bed 3 supported by the wall surface of the breakthrough 1 of this catalyst support 2, and the 2nd catalyst bed 4 arranged in that upper part.

[0019] The 1st catalyst bed 3 of the above is constituted by the aluminum oxide catalyst particle 7 with which the catalyst precious metals which become the particles of an aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) from palladium were supported. Moreover, the cerium oxide catalyst particle 5 with which the noble metal catalyst which becomes the particles which consist of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) with which the 2nd catalyst bed 4 of the above has oxygen occlusion capacity from palladium (Pd) was supported, It is formed with the zeolite catalyst particles 6 with which the noble metal catalyst was supported by the particles which consist of a zeolite.

[0020] [ the zeolite which constitutes the zeolite catalyst particles 5 of the 2nd catalyst bed 4 of the above ] It is formed by the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of the high boiling point which consists of HC ingredient which has the character to which it is easy to carry out HC poisoning of the cerium oxide, i.e., toluene, hexane, or benzene ], for example, FAU etc., (faujasite).

[0021] Moreover, the rate of the zeolite to the total weight of the cerium oxide which constitutes the 2nd catalyst bed 4 of the above, and a zeolite is set as 2.5 - 13wt% of within the limits.

[ this ] if the effect which controls HC poisoning of cerium oxide by a zeolite is fully acquired no longer and the rate of a zeolite increases more than 13wt% so that it may mention later, if the

rate of a zeolite becomes less than [ 2.5wt% ] It is because the function which purifies HC ingredient in exhaust gas by the oxygen which the amount of cerium oxide will decrease relatively, and occlusion of a proper quantity of oxygen will not be carried out to this cerium oxide, and is supplied from this cerium oxide will fall.

[0022] In addition, although the catalyst precious metals contained in the 1st and 2nd catalyst bed 3 and 4 of the above are not restricted to the above-mentioned palladium (Pd) but are usable in other precious metals, such as platinum (Pt) or rhodium (Rh), when the above-mentioned palladium is used, there is an advantage of excelling in low-temperature activity. [ moreover, the amount of support of the catalyst precious metals to the capacity of the above-mentioned catalyst support 2 ] In using palladium as these catalyst precious metals although not limited in particular if it is 0.1g/l. or more In order to prevent that the unnecessary catalyst precious metals are supported, fully maintaining the exhaust gas depuration function, it is desirable to set up the amount of support to the catalyst support 2 within the limits of 3-15g/l.

[0023] The embodiment of the manufacture procedure of the above-mentioned exhaust gas purifying catalyst is explained below. First, 480g of powder of gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and Boehmite 120g, After creating a slurry 1l. of water, and by mixing and agitating ten cc of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), the catalyst support 2 which becomes this slurry from heat-resistant metal material or ceramic material is immersed, the above-mentioned slurry is made to adhere to this catalyst support 2, and it pulls up.

[0024] And by calcinating for about 2 hours at the temperature about 600 degreeC, after blowing away the excessive slurry adhering to the catalyst support 2 by air blow and drying for about 2 hours at the temperature about 250 degreeC The layer of the gamma-alumina which has many pores is formed in the intine side of each breakthrough 1 formed in the catalyst support 2.

[0025] Subsequently, the above-mentioned catalyst support 2 is immersed in the dinitro SHIAMIN palladium solution adjusted so that the layer of the above-mentioned gamma-alumina might be made to support palladium of the specified quantity and the 1st catalyst bed 3 might be formed. After making this dinitro SHIAMIN palladium solution adhere to the layer of the above-mentioned gamma-alumina, the 1st catalyst bed 3 is formed by performing dryness of about 2 hours under the temperature about 250 degreeC, and calcination of about 2 hours under the temperature about 600 degreeC.

[0026] Moreover, after mixing and agitating cerium oxide and a zeolite so that the rate of a zeolite to the total weight of cerium oxide and a zeolite may become 2.5 - 13wt%, this is made to agitate and dry the dinitro SHIAMIN palladium solution of the specified quantity moreover. And by grinding this calcination thing with a ball mill, after calcinating for about 2 hours under the temperature about 700 degreeC The cerium oxide catalyst particle 5 with which palladium was supported by the powder of cerium oxide, and the zeolite catalyst powder 6 with which

palladium was supported by the powder of the zeolite are formed.

[0027] Then, 540g of mixtures of the above-mentioned cerium oxide catalyst powder 5 and the zeolite catalyst powder 6, After creating a slurry Boehmite 60g and by mixing ten cc of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) with 1l. of water, and agitating, the above-mentioned catalyst support 2 is immersed in this slurry, the above-mentioned slurry is made to adhere to this carrier 2, and it pulls up. And by calcinating for about 2 hours at the temperature about 600 degreeC, after blowing away the excessive slurry adhering to the catalyst support 2 by air blow and drying for about 2 hours at the temperature about 200 degreeC The 2nd catalyst bed 4 constituted with the cerium oxide catalyst powder 5 and the zeolite catalyst powder 6 is formed on the 1st catalyst bed 3 of the above.

[0028] The cerium oxide catalyst particle 5 with which the catalyst precious metals, such as palladium, were supported by the particles in which the exhaust gas purifying catalyst of the above-mentioned composition was formed with cerium oxide, Since it has the catalyst bed which consists of zeolite catalyst particles 6 with which the \*\*\*\*\* precious metals, such as palladium, were supported by the particles formed of the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of a high boiling point ], HC ingredient of the high boiling point which consists of toluene etc. chemisorbs in cerium oxide, and it can prevent effectively that this cerium oxide carries out HC poisoning. Therefore, oxygen of sufficient quantity for the above-mentioned cerium oxide is made to absorb, by the oxygen emitted from this cerium oxide, and the catalysis of the above-mentioned catalyst precious metals, HC ingredient in exhaust gas can be oxidized effectively, and exhaust gas can be purified.

[0029] The example of an experiment which checks the performance of a gas cleanup catalyst of having the above-mentioned catalyst bed and which went to accumulate is explained below. The catalyst precious metals with which the amount of support to the catalyst support 2 becomes this experiment from the palladium set [ l. ] up in 10g /, The exhaust gas purifying catalyst which contains cerium oxide and the zeolite which consists of FAU, and requires the rate of a zeolite to the total weight of the above-mentioned cerium oxide and a zeolite for the work example A of this invention which has the catalyst bed set up to 10wt%, The exhaust gas purifying catalyst concerning the comparative example B which has the catalyst bed constituted by the noble metal catalyst which omits the above-mentioned zeolite and consists of cerium oxide and palladium was used.

[0030] And while circulating 1000 ppm toluene for 20 minutes to each above-mentioned exhaust gas purifying catalyst under the temperature of 300 degreeC and making it adsorb The mimesis exhaust gas with which the air-fuel ratio (A/F) was set as  $14.7^{**}0.9$  under the temperature of 200 degreeC was supplied with the space velocity (SV) of  $60000\text{h}^{-1}$ , and the purifying rate of HC ingredient in exhaust gas was measured, respectively.

[0031] After making toluene adsorb before making toluene stick to the above-mentioned

exhaust gas purifying catalyst [ the exhaust gas purifying catalyst concerning the work example A of this invention ] as shown in drawing 3 when the purifying rate of HC ingredient compares how it changes By the exhaust gas purifying catalyst concerning a comparative example B, it was checked to the purifying rate of HC ingredient hardly changing before and after adsorption of toluene that the purifying rate of HC ingredient is falling sharply after adsorption of toluene.

[0032] Moreover, when IR-spectrum (infrared absorption spectrum) analysis which checks the adsorbed state of the toluene to cerium oxide is conducted in the above-mentioned example of an experiment, [ a comparative example B ] As shown in drawing 4 , as shown in drawing 5 , in the work example A of this invention, the comparatively low thing with a high peak value of chemisorbed HC kind was checked to the thing with a high peak value of chemisorbed HC kind. Since a zeolite is effectively adsorbed in toluene when a catalyst bed is made to contain the zeolite which becomes a catalyst bed from FAU as shown in the above-mentioned work example A, this shows that the quantity of the toluene chemisorbed in cerium oxide decreases, and generating of the HC poisoning is controlled effectively.

[0033] Subsequently, the exhaust gas purifying catalyst concerning the work example A of above-mentioned this invention and the exhaust gas purifying catalyst concerning the above-mentioned comparative example B, Replace with the zeolite of the exhaust gas purifying catalyst concerning the above-mentioned work example A, and the comparative example C which makes a catalyst bed come to contain an aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is used. When the change status of the purifying rate of HC ingredient at the time of changing various circulation time of toluene was measured, data as shown in drawing 6 was obtained.

[0034] [ when circulation time of toluene is lengthened in the work example A of this invention from the above-mentioned data ] By the comparative example B which is not making a catalyst bed contain both a zeolite and an aluminum oxide, it was checked to the purifying rate of HC ingredient not falling so greatly that the purifying rate of HC ingredient falls notably according to the circulation time of toluene becoming long.

[0035] Moreover, in the comparative example C which replaces with the above-mentioned zeolite and makes a catalyst bed come to contain an aluminum oxide, while the purifying rate of HC ingredient when the circulation time of toluene is short was good, it was checked that the purifying rate of HC ingredient falls rapidly according to the circulation time of toluene becoming long. The above-mentioned aluminum oxide which contained this in the catalyst bed has the small absorption capacity of toluene, and it is shown that the adsorption capacity power of toluene is spoiled at an early stage.

[0036] Furthermore, in the exhaust gas purifying facility concerning this invention, when the experiment which checks the influence the rate of the zeolite contained in the catalyst bed has on the purifying rate of HC ingredient was conducted, data as shown in drawing 7 was

obtained. Namely, it is set as the comparatively (wt%) various values of the zeolite to the total weight of the cerium oxide which constitutes a catalyst bed, and a zeolite. When [ of the zeolite ] the purifying rate of HC ingredient after adsorption of toluene was measured, respectively, and it was set comparatively (wt%) as 2.5 - 13wt% of within the limits, it was checked that HC ingredient in exhaust gas can be purified effectively.

[0037] When the rate of a zeolite becomes less than [ 2.5wt% ], this since there are few amounts of zeolites Since the amount of cerium oxide will decrease relatively if the effect which controls HC poisoning of the above-mentioned cerium oxide by this zeolite becomes inadequate and the rate of a zeolite increases more than 13wt% It is because it becomes impossible to carry out occlusion of a proper quantity of oxygen to this cerium oxide and oxygen required for depuration of HC ingredient is no longer obtained.

[0038] [ moreover, the zeolite equipped with the function which controls HC poisoning of the above-mentioned cerium oxide ] If it is the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of the high boiling point which consists of toluene etc. ] It is not restricted to Above FAU (faujasite), but the zeolite which has the pole diameter of 5A or more, for example, beta type zeolite, MOR (mordenite), LTL (L-form zeolite), or MFI (ZSM-5) can be applied.

[0039] As shown in drawing 8 , namely, CHA (Shaba site), FER (ferrierite), The place which used the exhaust gas purifying catalyst which makes a catalyst bed come to contain the zeolite which has various pole diameters, such as MFI (ZSM-5), beta type zeolite, and MOR (mordenite), LTL (L-form zeolite), and measured the purifying rate of HC ingredient after adsorption of toluene, respectively, When a catalyst bed was made to contain the above-mentioned zeolite which has the pole diameter of 5A or more, it was checked that HC ingredient in exhaust gas can be purified effectively. If this is 5A or more in pole diameter of a zeolite, it can adsorb effectively HC ingredient of the above-mentioned large high boiling point of a molecular weight, and will be considered to be because for HC poisoning of the above-mentioned cerium oxide to be prevented effectively.

[0040] Moreover, the cerium oxide catalyst particle 5 by which the catalyst precious metals which become the particles formed with cerium oxide from palladium were supported with the above-mentioned embodiment, Since the zeolite catalyst particles 6 with which the catalyst precious metals which become the particles formed of the zeolite from palladium were supported constituted the catalyst bed, the particles of cerium oxide and the particles of a zeolite can be distributed and the above-mentioned palladium can be made to support. Therefore, it can prevent that the catalyst precious metals which consist of the above-mentioned palladium are supported with high density, and can prevent that a sintering phenomenon arises in this palladium. And since the palladium which was excellent in low-temperature activity as the above-mentioned catalyst precious metals was used, exhaust gas can be purified effectively in a low temperature region.



[0041] As shown in the above-mentioned embodiment, an aluminum oxide and the catalyst precious metals which consist of palladium on the 1st catalyst bed 3 to contain Moreover, the above-mentioned catalyst precious metals, When the 2nd catalyst bed 4 containing cerium oxide and a zeolite is arranged While the aluminum oxide and palladium of the 1st catalyst bed 3 can purify HC ingredient in exhaust gas effectively, the 2nd catalyst bed 4 arranged in the upper part by the catalytic reaction heat by the 1st catalyst bed 3 of the above can be heated.

[0042] Therefore, generating of the above-mentioned HC poisoning can be controlled still more effectively by making it secede from HC ingredient of which the cerium oxide contained in the 2nd catalyst bed 4 of the above was adsorbed effectively. And there is an advantage that sintering (condensation) of the above-mentioned palladium can be controlled effectively, by distributing the 1st catalyst bed 3 and the 2nd catalyst bed 4, and making the catalyst precious metals which consist of palladium as mentioned above support.

[0043] In addition, the 1st catalyst bed 3 formed by making the particles which consist of an aluminum oxide support palladium, It has the 2nd catalyst bed 4 which consists of zeolite catalyst particles 6 which made the cerium oxide catalyst particle 5 which made the particles of cerium oxide support palladium, and the particles of the zeolite support palladium. And the 1st work example A1 of this invention to which it comes [ 1. ] to set up the amount of support of palladium of the 1st and 2nd catalyst bed 3 and 4 to the catalyst support 2 in 5g /, respectively, The 2nd work example A2 constituted like the 1st work example A1 of the above except for the point that the amount of support of palladium of the 1st catalyst bed 3 was set as the half, When the purifying rate of HC ingredient after adsorption of the above-mentioned toluene was measured in the 1st work example A1 of the above, and the 3rd work example A3 constituted similarly except for the point which uses platinum (Pt) as the catalyst precious metals of the 1st catalyst bed 3, respectively, data as shown in drawing 9 was obtained.

[0044] The oxidization palladium which the kind of catalyst precious metals which constitute the 1st downward catalyst bed 3, and its amount of support are not [ how ] scrupulous, and has oxygen occlusion capacity from the data shown in above-mentioned drawing 9 , When the 2nd catalyst bed 4 containing the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of a high boiling point ], and the catalyst precious metals which consist of palladium is formed The 1st catalyst bed constituted by the ingredient which makes the particles which consist of an aluminum oxide come to support palladium, It compared with the exhaust gas purifying catalyst concerning the comparative example B which has the 2nd catalyst bed constituted by the ingredient which makes it come to support the noble metal catalyst which omits the above-mentioned zeolite and becomes the particles of cerium oxide from palladium, and it was checked that the purifying rate of HC ingredient after toluene adsorption is maintainable to a proper value.

[0045]

[Effect of the Invention] [ invention concerning Claim 1 ] as explained above Since it is the exhaust gas purifying catalyst installed in an engine exhaust air system and the catalyst bed containing the catalyst precious metals, the cerium oxide which has oxygen occlusion capacity, and the zeolite which has adsorbent [ which was excellent to HC ingredient of a high boiling point ] was prepared, HC poisoning of the cerium oxide by HC ingredient of the high boiling point which consists of toluene etc. chemisorbing in cerium oxide can be prevented effectively. Therefore, there is an advantage that HC ingredient is oxidized effectively and exhaust gas can be purified by the oxygen which is made to carry out occlusion of a proper quantity of oxygen to the above-mentioned cerium oxide, and is emitted from this cerium oxide, and the catalysis of the above-mentioned catalyst precious metals.

[0046] Moreover, the cerium oxide catalyst particle with which the catalyst precious metals with which invention concerning Claim 2 becomes the particles formed with cerium oxide from palladium were supported, Since the zeolite catalyst particles with which the catalyst precious metals which become the particles formed of the zeolite from palladium were supported constituted the catalyst bed, It can prevent on an arising [ originate in palladium being supported with high density by the above-mentioned zeolite particles etc., and / the sintering phenomenon of palladium ] effect target. Furthermore, since the palladium which was excellent in low-temperature activity as the above-mentioned catalyst precious metals was used, there is an advantage that exhaust gas can be effectively purified in low temperature.

[0047] Invention concerning Claim 3 to the above-mentioned catalyst bed Moreover, FAU (faujasite), Since the zeolite which has pole diameters of 5A or more, such as beta type zeolite, MOR (mordenite), LTL (L-form zeolite), or MFI (ZSM-5), was made to contain; HC ingredient of the above-mentioned large high boiling point of a molecular weight can be adsorbed effectively, and HC poisoning of the above-mentioned cerium oxide can be prevented effectively. Therefore, occlusion of a proper quantity of oxygen is carried out to the above-mentioned cerium oxide, by the oxygen emitted from this cerium oxide, and the catalysis of the above-mentioned catalyst precious metals, HC ingredient can be oxidized effectively and exhaust gas can be purified.

[0048] Moreover, since invention concerning Claim 4 set the rate of the zeolite to the total weight of the cerium oxide which constitutes a catalyst bed, and a zeolite as 2.5 - 13wt% of within the limits, While fully being able to secure the amount of support of the above-mentioned zeolite and being able to control HC poisoning of cerium oxide certainly by this zeolite The fall of the oxygen occlusion capacity by the amount of cerium oxide decreasing can be prevented, and the oxygen supplied from this cerium oxide can purify HC ingredient in exhaust gas effectively.

[0049] Moreover, since invention concerning Claim 5 arranged the 2nd catalyst bed containing the catalyst precious metals, cerium oxide, and a zeolite on the 1st catalyst bed containing an

aluminum oxide and the catalyst precious metals, While the aluminum oxide and palladium of the 1st catalyst bed can purify HC ingredient in exhaust gas effectively By heating the 2nd catalyst bed arranged in that upper part by the catalytic reaction heat by the 1st catalyst bed of the above, there is an advantage that HC poisoning of the cerium oxide contained in this 2nd catalyst bed can be prevented effectively.

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the whole explanatory view showing the embodiment of the exhaust gas purifying catalyst concerning this invention.

[Drawing 2] It is the elements-on-larger-scale explanatory view showing the important section of an exhaust gas purifying catalyst.

[Drawing 3] It is the graph which shows the change status of the purifying rate of HC ingredient by adsorption of toluene. <BR> [Drawing 4] It is an IR-spectrum figure at the time of making toluene stick to the catalyst bed concerning a comparative example.

[Drawing 5] It is an IR-spectrum figure at the time of making toluene stick to the catalyst bed concerning the work example of this invention.

[Drawing 6] It is the graph which shows the relation between the circulation time of toluene, and change status of the purifying rate of HC ingredient.

[Drawing 7] It is the graph which shows the relation between the rate of a zeolite, and the purifying rate of HC ingredient.

[Drawing 8] It is the graph which shows the relation between the pore diameter of a zeolite, and the purifying rate of HC ingredient.

[Drawing 9] It is the graph which shows a relation with the purifying rate of the ingredient of the 1st catalyst bed, and HC ingredient.

[Drawing 10] It is the graph which shows the relation between the mileage of a car, and the output of HC ingredient.

[Explanations of letters or numerals]

3 1st Catalyst Bed

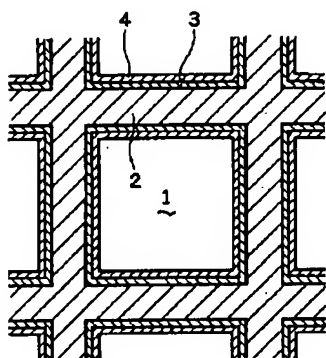
4 2nd Catalyst Bed

5 Cerium Oxide Catalyst Particle

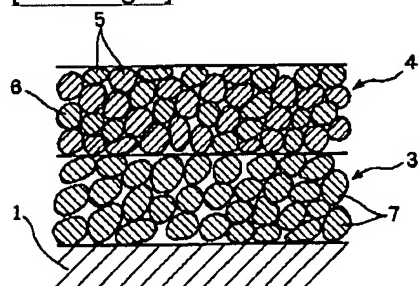
6 Zeolite Catalyst Particles

---

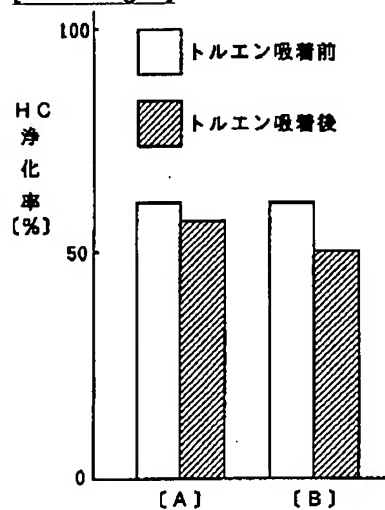
[Drawing 1]



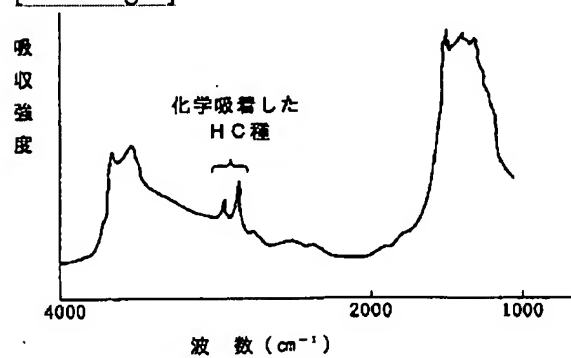
[Drawing 2]



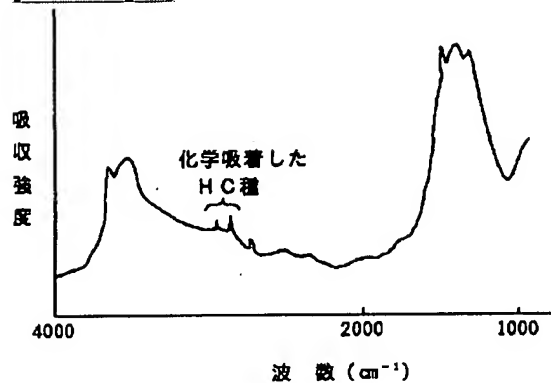
[Drawing 3]



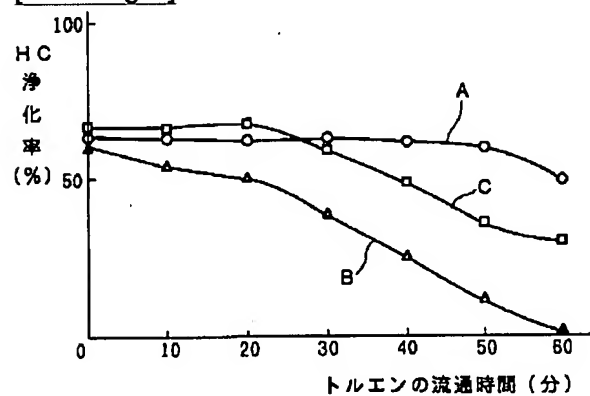
[Drawing 4]



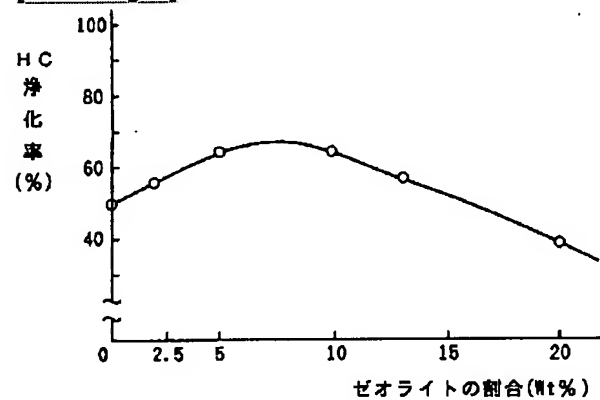
[Drawing 5]



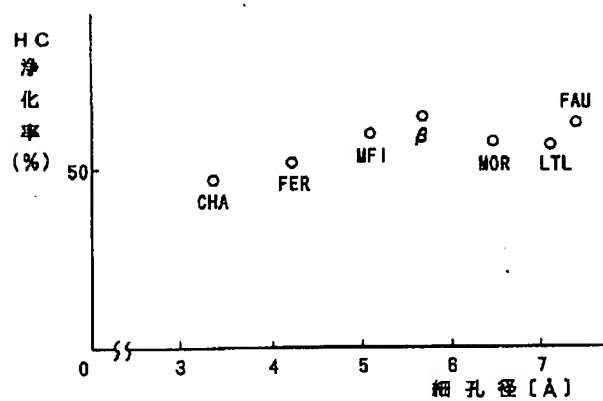
[Drawing 6]



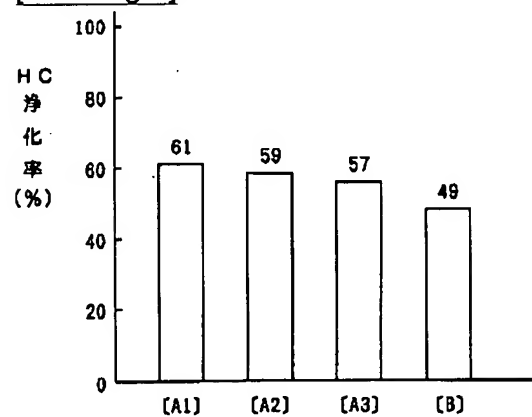
[Drawing 7]



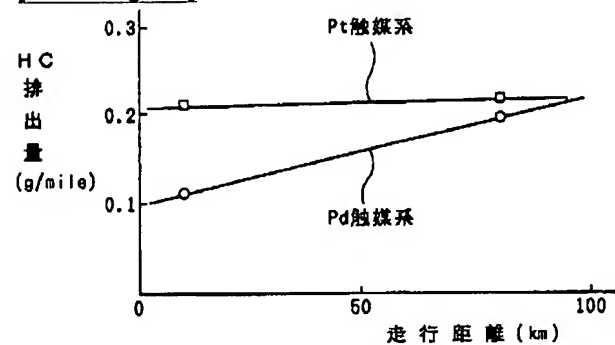
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 28, 2006

DERWENT-ACC-NO: 1997-429725

DERWENT-WEEK: 200646

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exhaust gas purification catalyst of engine for reduced poisoning - comprises catalytic layer containing noble metal, cerium oxide with oxygen occlusion performance and zeolite of improved hydrogen absorption

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MAZDA KK

MAZD

MATSUDA KK

MAZD

PRIORITY-DATA: 1996JP-0010426 (January 24, 1996)

☐ [Search Selected](#) ☐ [Search ALL](#) ☐ [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	<a href="#">JP 3791033 B2</a>	June 28, 2006		010	B01J029/00
<input type="checkbox"/>	<a href="#">JP 09192486 A</a>	July 29, 1997		008	B01J023/38

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3791033B2	January 24, 1996	1996JP-0010426	
JP 3791033B2		JP 9192486	Previous Publ.
JP 09192486A	January 24, 1996	1996JP-0010426	

INT-CL (IPC): B01D 53/72; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 23/38; B01J 23/44; B01J 23/63; B01J 29/00; B01J 29/068; B01J 29/12; B01J 29/22; B01J 29/44; B01J 29/62; B01J 29/67; B01J 29/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09192486A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst has a catalytic layer containing:

- (i) catalytic noble metal;
- (ii) cerium oxide provided with oxygen occlusion performance; and
- (iii) zeolite having improved absorption to hydrogen component at high boiling point.

USE - Used for engine exhaust gas purification.

ADVANTAGE - Generation of hydrocarbon poisoning of cerium oxide can be controlled efficiently and drop of purification ratio for exhaust gas can be prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/10

TITLE-TERMS: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST ENGINE REDUCE POISON COMPRISE CATALYST LAYER  
CONTAIN NOBLE METAL CERIUM OXIDE OXYGEN OCCLUDE PERFORMANCE ZEOLITE IMPROVE HYDROGEN ABSORB

DERWENT-CLASS: H06 J04

CPI-CODES: H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N03-A; N06-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code  
A758 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M730 M903 M910 Q421  
Registry Numbers  
1506S

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code  
A100 A200 A313 A940 B114 C108 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1506S

SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1997-137393

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jul 29, 1997

PUB-NO: JP409192486A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09192486 A

TITLE: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST FOR ENGINE

PUBN-DATE: July 29, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIMIZU, TAEKO

KODA, YUKI

TAKEMOTO, TAKASHI

OKAMOTO, KENJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAZDA MOTOR CORP

APPL-NO: JP08010426

APPL-DATE: January 24, 1996

INT-CL (IPC): B01J 23/38; B01D 53/72; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 23/44; B01J 23/63;  
B01J 29/068; B01J 29/12

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent deterioration in purifying rate of exhaust gas by suppressing the generation of HC poisoning due to the chemical adsorption of high b.p. HC components contained in the exhaust gas to cerium oxide.

SOLUTION: This exhaust gas purifying catalyst is provided in the exhaust gas system of an engine and produced by providing a catalyst layer 4 containing a catalyst novel metal composed of palladium or the like, cerium oxide having occluding capacity, a zeolite having excellent adsorption of the high b.p. HC components, for example, FAU(faujasite)  $\beta$  type zeolite, MOR (mordenite), LTL(L type zeolite) or MF1(ZSM-5) on a catalyst carrier 2.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-192486

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/38			B 0 1 J 23/38	A
B 0 1 D 53/72			23/44	A
53/86	Z A B		29/068	Z A B A
53/94			29/12	A
B 0 1 J 23/44			B 0 1 D 53/34	1 2 0 D
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-10426

(22)出願日 平成8年(1996)1月24日

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 清水 多恵子

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 國府田 由紀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 竹本 崇

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外3名)

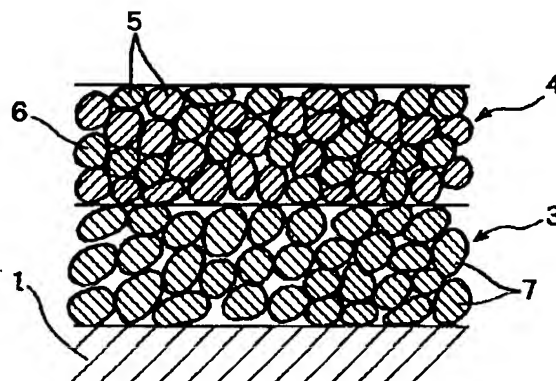
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化触媒

(57)【要約】

【課題】 排気ガス中に含まれる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによるHC被毒の発生を抑制し、排気ガスの浄化率の低下を効果的に防止する。

【解決手段】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、パラジウム等からなる触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライト、例えばFAU(フォージサイト)β型ゼオライト、MOR(モルデナイト)、LTL(L型ゼオライト)またはMFI(ZSM-5)とを含有する触媒層4を触媒担体2に設けた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したことを特徴とする請求項1記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 触媒層に5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたことを特徴とする請求項1または2記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項4】 触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項5】 酸化アルミニウムと、触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、エンジンの排気ガスを浄化するエンジンの排気ガス浄化触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば特開平3-56139号公報に示されるように、触媒担体上に、ロジウムを含有するアルミナ層からなる第1コート層を設けるとともに、この第1コート層上に、パラジウムを固定した酸化セリウム粒子と活性アルミナ粒子とからなる第2コート層を設けてなる排気ガス浄化触媒が提案されている。

【0003】 上記排気ガス浄化触媒は、三元触媒を構成する触媒貴金属として一般的に使用されるプラチナに代え、パラジウムを用いることにより触媒の低温活性を向上させるようにした三元触媒であって、上記パラジウムを触媒担体の上下に分けて担持させることによってそのシンタリング（凝集）を抑制し、かつ酸化セリウムに酸素を吸蔵させることによって排気ガスを効果的に浄化するように構成されたものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようにパラジウムからなる触媒貴金属とを酸化セリウム他とを有する排気ガス浄化触媒（Pd系触媒）と、プラチナからなる触媒貴金属を使用した一般的な排気ガス浄化触媒（Pt系

触媒）とにおいて、自動車の走行距離と、HC（炭化水素）成分の排出量との関係を比較すると、図10に示すデータが得られた。なお、上記図10に示すHC排出量は、米国標準テストモードであるFTPモードの走行試験におけるトータル排出量を示している。

【0005】 上記データから、Pd系触媒では、パラジウムが低温活性に優れているため、その触媒作用と、上記酸化セリウムの酸素放出作用とにより、走行初期における排出ガスのHC排出量がPt系触媒に比べて少ないが、走行距離の増大に応じて排気ガスのHC排出量が著しく増加し、排気ガスの浄化率が早期に低下する傾向があることがわかる。

【0006】 上記Pd系触媒における浄化率の早期低下は、触媒層中の酸化セリウムにトルエン等からなる高沸点のHC成分が化学吸着するHC被毒が発生し、これによって上記酸化セリウム粒子の酸素吸蔵能力が低下し、酸化セリウムが酸素供給源として機能しなくなることにより起因していると考えられる。すなわち、排気ガスの浄化率が低下した上記Pd系触媒の状態を分析すると、触媒層中の酸化セリウムにトルエン等からなる高沸点のHC成分が多量に吸着されていることが確認され、このHC被毒に起因して排気ガスの浄化率の低下を生じることがわかった。

【0007】 本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、排気ガス中に含まれる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによるHC被毒の発生を抑制し、排気ガスの浄化率の低下を効果的に防止することができるエンジンの排気ガス浄化触媒を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたものである。

【0009】 この構成によれば、排気ガス中に含まれた高沸点のHC成分が、触媒層中に含有されたゼオライトに効果的に吸着されるため、上記触媒層中の酸化セリウムに高沸点のHC成分が化学吸着することにより起因したHC被毒の発生が効果的に抑制されることになる。

【0010】 請求項2に係る発明は、上記請求項1記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したものである。

【0011】 この構成によれば、触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温において排気ガスが効果的に浄化されることになる。また、上記

パラジウムが酸化セリウムの粒子およびゼオライトの粒子にそれぞれ担持されているため、上記ゼオライトの粒子においてパラジウムが高密度で担持されること等起因してパラジウムにシントリング現象が生じることが効果的に防止されることになる。

【0012】請求項3に係る発明は、上記請求項1または2記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、触媒層に5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたものである。

【0013】この構成によれば、触媒層を構成するゼオライトとして、FAU（フォージャサイト）、β型ゼオライト、MOR（モルデナイト）、LTL（L型ゼオライト）またはMFI（ZSM-5）等の細孔径の大きなものを使用したため、排気ガス中に含有された高沸点のHC成分が上記ゼオライトに効果的に吸着され、効果的に酸化セリウムのHC被毒を抑制する作用が得られることになる。

【0014】請求項4に係る発明は、上記請求項1～3のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したものである。

【0015】この構成によれば、上記ゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が十分に発揮されるとともに、酸化セリウム量が十分に確保されてこの酸化セリウムに適正量の酸素が吸蔵されることになる。

【0016】請求項5に係る発明は、上記請求項1～4のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、酸化アルミニウムと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したものである。

【0017】この構成によれば、第1触媒層の酸化アルミニウム成分およびパラジウム成分によって排気ガス中のHC成分が効果的に浄化されるとともに、上記第1触媒層による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層が加熱されることにより、この第2触媒層中に含有された酸化セリウムのHC被毒が効果的に防止されることになる。

【0018】

【発明の実施の形態】図1および図2は、本発明に係るエンジンの排気ガス浄化触媒の実施形態を示している。この排気ガス浄化触媒は、エンジンから排出された排気ガスが導入される複数の貫通孔1が形成されたハニカム構造の触媒担体2と、この触媒担体2の貫通孔1の壁面に担持された第1触媒層3と、その上方に配設された第2触媒層4とを有している。

【0019】上記第1触媒層3は、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）の粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が

担持された酸化アルミニウム触媒粒子7によって構成されている。また、上記第2触媒層4は、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウム（ $CeO_2$ ）からなる粒子にパラジウム（Pd）からなる貴金属触媒が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトからなる粒子に貴金属触媒が担持されたゼオライト触媒粒子6とによって形成されている。

【0020】上記第2触媒層4のゼオライト触媒粒子5を構成するゼオライトは、酸化セリウムをHC被毒させ易い性質を有するHC成分、つまりトルエン、ヘキサンまたはベンゼン等からなる高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライト、例えばFAU（フォージャサイト）等によって形成されている。

【0021】また、上記第2触媒層4を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合は、2.5～13wt%の範囲内に設定されている。これは、ゼオライトの割合が2.5wt%未満となると、後述するようにゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が十分に得られなくなり、かつゼオライトの割合が13wt%よりも多くなると、相対的に酸化セリウム量が減少してこの酸化セリウムに適正量の酸素が吸蔵されなくなり、この酸化セリウムから供給される酸素によって排気ガス中のHC成分を浄化する機能が低下することになるからである。

【0022】なお、上記第1、第2触媒層3、4に含有された触媒貴金属は、上記パラジウム（Pd）に限られず、プラチナ（Pt）またはロジウム（Rh）等の他の貴金属を使用可能であるが、上記パラジウムを使用した場合には、低温活性に優れているという利点がある。また、上記触媒担体2の容積に対する触媒貴金属の担持量は、0.1g/リットル以上であれば、特に限定されるものではないが、この触媒貴金属としてパラジウムを使用する場合には、その排気ガス浄化機能を十分に維持しつつ、不必要な触媒貴金属が担持されるのを防止するため、触媒担体2に対する担持量を3～15g/リットルの範囲内に設定することが望ましい。

【0023】上記排気ガス浄化触媒の製造方法の実施形態について以下に説明する。まず、γ-アルミナ（ $\gamma-Al_2O_3$ ）の粉末480gと、ペーマイト120gと、水1リットルと、硝酸（ $HNO_3$ ）10ccとを混合して攪拌することによりスラリーを作成した後、このスラリーに耐熱性金属材またはセラミックス材等からなる触媒担体2を浸漬してこの触媒担体2に上記スラリーを付着させて引き上げる。

【0024】そして、触媒担体2に付着した余分なスラリーをエアブローによって吹き飛ばした後、250°C程度の温度で約2時間に亘って乾燥した後、600°C程度の温度で約2時間に亘って焼成することにより、触媒担体2に形成された各貫通孔1の内壁面に、多数の細孔を有するγ-アルミナの層を形成する。

【0025】次いで、上記γ-アルミナの層に所定量のパラジウムを担持させて第1触媒層3を形成するように調整されたジニトロシアミンパラジウム溶液に上記触媒担体2を浸漬し、このジニトロシアミンパラジウム溶液を上記γ-アルミナの層に付着させた後、250°C程度の温度下における約2時間の乾燥および600°C程度の温度下における約2時間の焼成を行うことにより、第1触媒層3を形成する。

【0026】また、酸化セリウムとゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合が2.5~13wt%となるように酸化セリウムとゼオライトとを混合して攪拌した後、これに所定量のジニトロシアミンパラジウム溶液を加えて攪拌、乾燥させる。そして、700°C程度の温度下において約2時間に亘って焼成した後、この焼成物をボールミルによって粉砕することにより、酸化セリウムの粉末にパラジウムが担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトの粉末にパラジウムが担持されたゼオライト触媒粉末6とを形成する。

【0027】その後、上記酸化セリウム触媒粉末5およびゼオライト触媒粉末6の混合物540gと、ペーミト60gと、水1リットルと、硝酸(HNO<sub>3</sub>)10ccとを混合して攪拌することによりスラリーを作成した後、このスラリーに上記触媒担体2を浸漬してこの担体2に上記スラリーを付着させて引き上げる。そして、触媒担体2に付着した余分なスラリーをエアブローによって吹き飛ばした後、200°C程度の温度で約2時間に亘って乾燥した後、600°C程度の温度で約2時間に亘って焼成することにより、酸化セリウム触媒粉末5とゼオライト触媒粉末6とによって構成された第2触媒層4を上記第1触媒層3上に形成する。

【0028】上記構成の排気ガス浄化触媒は、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウム等の触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトによって形成された粒子にパラジウム等触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子6とからなる触媒層を有しているため、トルエン等からなる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着し、この酸化セリウムがHC被毒することを効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに十分な量の酸素を吸収させ、この酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、排気ガス中のHC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化することができる。

【0029】上記触媒層を有するガス浄化触媒の性能を確認するために行った実験例について以下に説明する。この実験には、触媒担体2に対する担持量が10g/リットルに設定されたパラジウムからなる触媒貴金属と、酸化セリウムと、FAUからなるゼオライトとを含有し、上記酸化セリウムとゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合が10wt%に設定された触媒層を

有する本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒と、上記ゼオライトを省略して酸化セリウムとパラジウムからなる貴金属触媒とによって構成された触媒層を有する比較例Bに係る排気ガス浄化触媒とを使用した。

【0030】そして、上記各排気ガス浄化触媒に、300°Cの温度下で1000ppmのトルエンを20分間に亘って流通させて吸着させるとともに、200°Cの温度下で空燃比(A/F)が14.7±0.9に設定された模擬排気ガスを60000h<sup>-1</sup>の空間速度(SV)で供給し、排気ガス中のHC成分の浄化率をそれぞれ測定した。

【0031】上記排気ガス浄化触媒にトルエンを吸着させる前と、トルエンを吸着させた後とで、HC成分の浄化率がどのように変化するかを比較したところ、図3に示すように、本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒では、トルエンの吸着の前後でHC成分の浄化率がほとんど変化していないのに対し、比較例Bに係る排気ガス浄化触媒では、トルエンの吸着後にHC成分の浄化率が大幅に低下していることが確認された。

【0032】また、上記実験例において、酸化セリウムに対するトルエンの吸着状態を確認するIRスペクトル(赤外吸収スペクトル)分析を行ったところ、比較例Bでは、図4に示すように、化学吸着したHC種のピーク値が高いのに対し、本発明の実施例Aでは、図5に示すように、化学吸着したHC種のピーク値が高い比較的低いことが確認された。これは、上記実施例Aに示すように、触媒層にFAUからなるゼオライトを触媒層に含有させた場合には、ゼオライトにトルエンが効果的に吸着されるため、酸化セリウムに化学吸着するトルエンの量が減少してそのHC被毒の発生が効果的に抑制されることを示している。

【0033】次いで、上記本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒と、上記比較例Bに係る排気ガス浄化触媒と、上記実施例Aに係る排気ガス浄化触媒のゼオライトに代えて酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を触媒層に含有させてなる比較例Cとを使用し、トルエンの流通時間を種々変化させた場合におけるHC成分の浄化率の変化状態を測定したところ、図6に示すようなデータが得られた。

【0034】上記のデータから、本発明の実施例Aでは、トルエンの流通時間を長くした場合においても、HC成分の浄化率がそれほど大きく低下していないのに対し、ゼオライトおよび酸化アルミニウムのいずれをも触媒層に含有させていない比較例Bでは、トルエンの流通時間が長くなるのに応じてHC成分の浄化率が顕著に低下することが確認された。

【0035】また、上記ゼオライトに代えて酸化アルミニウムを触媒層に含有させてなる比較例Cでは、トルエンの流通時間が短い場合におけるHC成分の浄化率が良好である反面、トルエンの流通時間が長くなるのに応じ

てHC成分の浄化率が急激に低下することが確認された。これは、触媒層に含有された上記酸化アルミニウムは、トルエンの吸収容量が小さく、トルエンの吸着能力が早期に損なわれることを示している。

【0036】さらに、本発明に係る排気ガス浄化装置において、触媒層に含有されたゼオライトの割合がHC成分の浄化率に及ぼす影響を確認する実験を行ったところ、図7に示すようなデータが得られた。すなわち、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合(wt%)を種々の値に設定し、トルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、ゼオライトの割合(wt%)を2.5~13wt%の範囲内に設定した場合に、排ガス中のHC成分を効果的に浄化できることが確認された。

【0037】これは、ゼオライトの割合が2.5wt%未満になると、ゼオライト量が少ないために、このゼオライトによる上記酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が不十分となり、かつゼオライトの割合が13wt%よりも多くなると、相対的に酸化セリウム量が減少するために、この酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させることができなくなり、HC成分の浄化に必要な酸素が得られなくなるからである。

【0038】また、上記酸化セリウムのHC被毒を抑制する機能を備えたゼオライトは、トルエン等からなる高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトであれば、上記FAU(フォージャサイト)に限られず、5Å以上の細孔径を有するゼオライト、例えばβ型ゼオライト、MOR(モルデナイト)、LTL(L型ゼオライト)またはMFI(ZSM-5)を適用可能である。

【0039】すなわち、図8に示すように、CHA(シャバサイト)、FER(フェリエライト)、MFI(ZSM-5)、β型ゼオライト、MOR(モルデナイト)およびLTL(L型ゼオライト)等の種々の細孔径を有するゼオライトを触媒層に含有させてなる排気ガス浄化触媒を使用してトルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、5Å以上の細孔径を有する上記ゼオライトを触媒層に含有させた場合には、排気ガス中のHC成分を効果的に浄化できることが確認された。これは、ゼオライトの細孔径5Å以上であれば、分子量の大きい上記高沸点のHC成分を効果的に吸着することができ、上記酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止できるためであると考えられる。

【0040】また、上記実施形態では、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子6とによって触媒層を構成したため、上記パラジウムを酸化セリウムの粒子と、ゼオライトの粒子とに分散させて担持させることが

できる。したがって、上記パラジウムからなる触媒貴金属が高密度で担持されることを防止し、このパラジウムにシンタリング現象が生じるのを防止することができる。しかも、上記触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温領域で排気ガスを効果的に浄化することができる。

【0041】また、上記実施形態に示すように、酸化アルミニウムと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第1触媒層3上に、上記触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層4を配設した場合には、第1触媒層3の酸化アルミニウムおよびパラジウムによって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化することができるとともに、上記第1触媒層3による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層4を加熱することができる。

【0042】したがって、上記第2触媒層4中に含有された酸化セリウムに吸着されたHC成分を効果的に離脱させることにより、上記HC被毒の発生を、さらに効果的に抑制することができる。しかも、上記のようにパラジウムからなる触媒貴金属を第1触媒層3と第2触媒層4とに分散させて担持させることにより、上記パラジウムのシンタリング(凝集)を効果的に抑制できるという利点がある。

【0043】なお、酸化アルミニウムからなる粒子にパラジウムを担持させることによって形成された第1触媒層3と、酸化セリウムの粒子にパラジウムを担持させた酸化セリウム触媒粒子5およびゼオライトの粒子にパラジウムを担持させたゼオライト触媒粒子6からなる第2触媒層4とを有し、かつ触媒担体2に対する第1、第2触媒層3、4のパラジウムの担持量がそれぞれ5g/リットルに設定されてなる本発明の第1実施例A1と、第1触媒層3のパラジウムの担持量が半分に設定された点を除いて上記第1実施例A1と同様に構成された第2実施例A2と、第1触媒層3の触媒貴金属としてプラチナ(Pt)を使用した点を除いて上記第1実施例A1と同様に構成された第3実施例A3とにおいて、上記トルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、図9に示すようなデータが得られた。

【0044】上記図9に示すデータから、下方の第1触媒層3を構成する触媒貴金属の種類およびその担持量の如何に拘らず、酸素吸蔵能力を有する酸化パラジウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第2触媒層4を設けた場合には、酸化アルミニウムからなる粒子にパラジウムを担持させてなる成分によって構成された第1触媒層と、上記ゼオライトを省略して酸化セリウムの粒子にパラジウムからなる貴金属触媒を担持させてなる成分によって構成された第2触媒層とを有する比較例Bに係る排気ガス浄化触媒に比べ、トルエン吸着後におけるHC成分の浄化率を適正値に維持できる

ことが確認された。

#### 【0045】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたため、トルエン等からなる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによる酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させてこの酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、HC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化できるという利点がある。

【0046】また、請求項2に係る発明は、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したため、上記ゼオライト粒子にパラジウムが高密度で担持されること等に起因してパラジウムのシントリング現象が生じるのを効果的に防止することができる。さらに、上記触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温において排気ガスを効果的に浄化できるという利点がある。

【0047】また、請求項3に係る発明は、上記触媒層にFAU（フォージャサイト）、β型ゼオライト、MOR（モルデナイト）、LTL（L型ゼオライト）またはMFI（ZSM-5）等の5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたため、分子量の大きい上記高沸点のHC成分を効果的に吸着し、上記酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させ、この酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、HC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化することができる。

【0048】また、請求項4に係る発明は、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したため、上記ゼオライトの担持量を十分に確保してこのゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を確実に

に抑制することができるとともに、酸化セリウム量が減少することによる酸素吸蔵能力の低下を防止し、この酸化セリウムから供給される酸素によって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化することができる。

【0049】また、請求項5に係る発明は、酸化アルミニウムと、触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したため、第1触媒層の酸化アルミニウムおよびパラジウムによって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化できるとともに、上記第1触媒層による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層を加熱することにより、この第2触媒層中に含有された酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止できるという利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排気ガス浄化触媒の実施形態を示す全体説明図である。

【図2】排気ガス浄化触媒の要部を示す部分拡大図説明図である。

【図3】トルエンの吸着によるHC成分の浄化率の変化状態を示すグラフである。

【図4】比較例に係る触媒層にトルエンを吸着させた場合のIRスペクトル図である。

【図5】本発明の実施例に係る触媒層にトルエンを吸着させた場合のIRスペクトル図である。

【図6】トルエンの流通時間とHC成分の浄化率の変化状態との関係を示すグラフである。

【図7】ゼオライトの割合とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

【図8】ゼオライトの細孔径とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

【図9】第1触媒層の成分とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

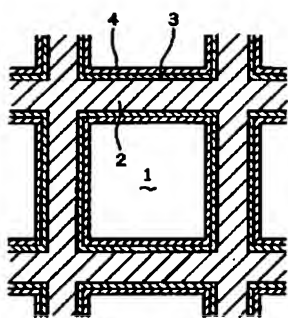
【図10】自動車の走行距離とHC成分の排出量との関係を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

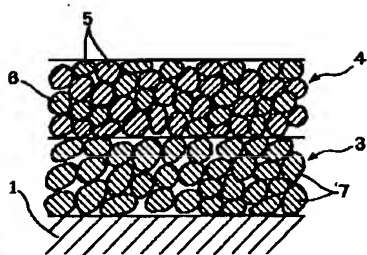
- 3 第1触媒層
- 4 第2触媒層
- 5 酸化セリウム触媒粒子
- 6 ゼオライト触媒粒子



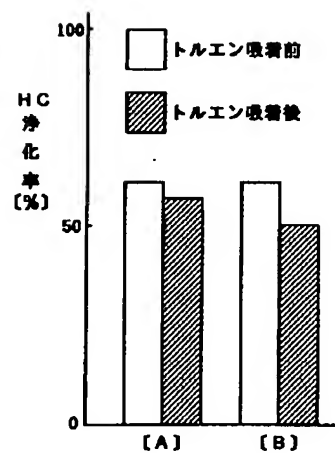
【図1】



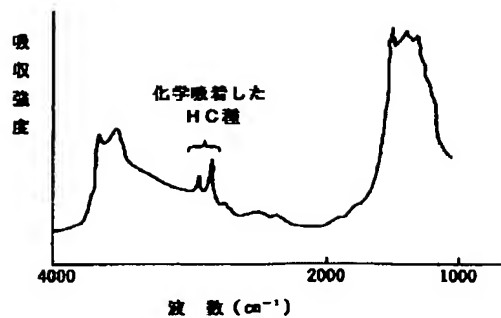
【図2】



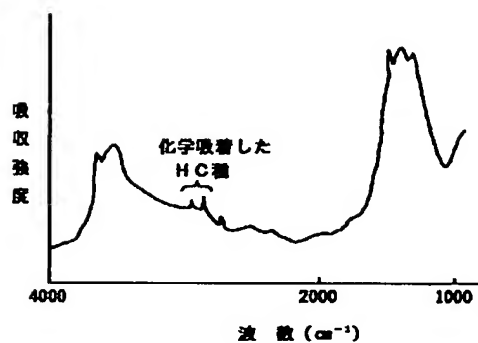
【図3】



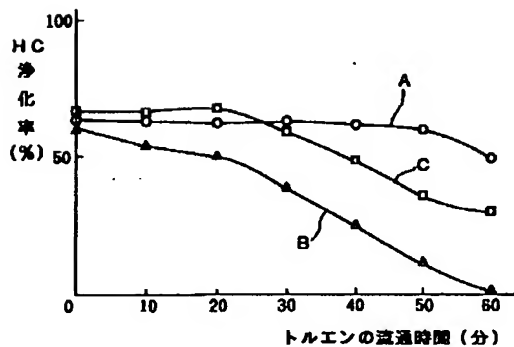
【図4】



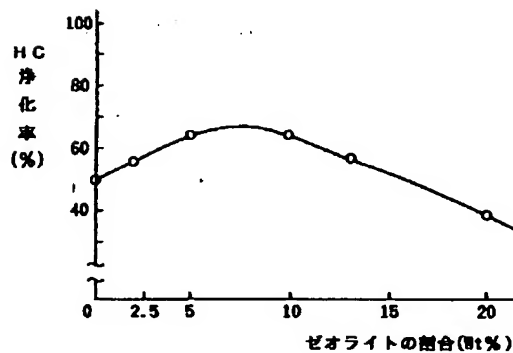
【図5】



【図6】

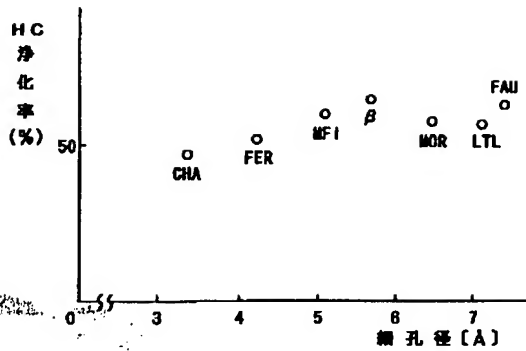


【図7】

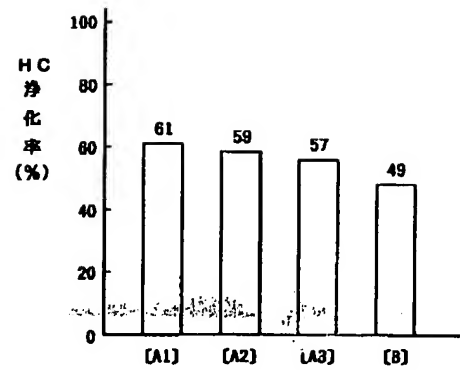




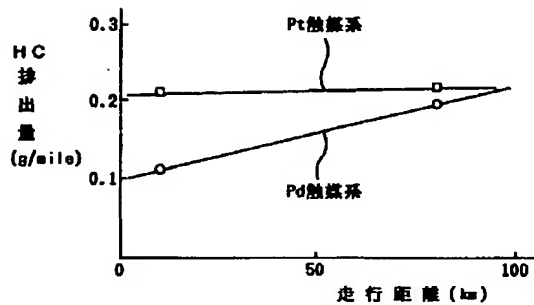
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/63			B 01 D 53/36	Z A B
29/068	Z A B			1 0 4 A
29/12			B 01 J 23/56	3 0 1 A

(72)発明者 岡本 謙治  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内